امکان سنجی تولید پوشش آلیاژی آنتروپی بالای CoCrFeMnNi به روش رسوب الکتروشیمیایی و مشخصه‌یابی آن*

مقاله علمی – پژوهشی

فاطمه یوسفان[۱]　　علی اشرفی[۲]　　سید محمود منیرواقفی[۳]

چکیده

آلیاژهای آنتروپی بالا (HEA) به‌طورمعمول به‌عنوان آلیاژهای محلول جامد حاوی بیش از پنج عنصر اصلی با درصد اتمی تقریباً یکسان تعریف‌شده‌اند. آلیاژهای آنتروپی بالادر دو نوع بالک و پوشش تولید می‌شود. اغلب این آلیاژها به‌صورت بالک بوده‌و تحقیقات کمتری بر روی تولید آن‌ها به‌صورت پوشش انجام‌گرفته است. یکی از روش‌های کمتر استفاده‌شده، روش رسوب الکتروشیمیایی است. در تحقیق حاضر آلیاژ آنتروپی بالای CoCrFeMnNi به روش رسوب الکتروشیمیایی با پتانسیل ثابت در حمام کلریدی با حلال $DMF\text{-}CH_3CN$ تولید شد. اثر اعمال پتانسیل ثابت در مقادیر ۱ تا ٦ ولت بر روی تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا، ساختار، ترکیب و مورفولوژی موردبررسی قرار گرفت. مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و ساختار میکروسکوپی نمونه‌های حاصل به ترتیب به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنج انرژی (EDS) و پراش پرتوایکس لایه‌نازک (GXRD) شناسایی شد. نتایج نشان داد که امکان پوشش دهی این آلیاژ ٥ جزئی در پتانسیل کمتر از ٤ ولت وجود ندارد. همچنین نتایج حاصل از آنالیز EDSنشان داد که تغییر در پتانسیل پوشش دهی از ٤ تا ٦ ولت باعث تغییر در ترکیب شیمیایی شده است. نکته حائز اهمیت آن‌که در تمامی حالت‌های پوشش حاصل در پتانسیل‌های ٤، ٥ و ٦ ولت، آنتروپی اختلاط بیشتر از $۱۲JK^{-1}mol^{-1}$، در محدوده تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا، بوده است. نتایج حاصل از آنالیز GXRD، نیز تشکیل ساختار محلول جامد با شبکه FCC را اثبات نمود. تأثیر پتانسیل پوشش دهی بر مورفولوژی پوشش نیز با استفاده از SEMانجام پذیرفت. نتایج نشان داد مورفولوژی پوشش به‌صورت سطحی صاف، بدون ترک و فشرده بوده است.

واژه‌های کلیدی آلیاژهای آنتروپی بالا، محلول جامد، رسوب الکتروشیمیایی.

The Feasibility of Producing CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Coatings by Electrochemical Deposition Method and Its Characterization

F. Yoosefan　　A. Ashrafi　　S. M. Monir Vaghefi

Abstract

High entropy alloys (HEAs) are commonly defined as alloys composed of 5 or more alloying elements and several particular HEA systems have the ability to form a mono-phase solid solution structure. Altogether there are many high entropy alloys with unique properties. The production of high entropy alloys has been carried out in two types of bulk and coatings; HEAs are usually prepared by physical methods that used for obtaining bulk materials. HEA coatings have been produced by various deposition methods. Electrochemical deposition is a low-cost alternative for the synthesis of high entropy alloy thin films, and less research has been done on this method. In the present study, CoCrFeMnNi high entropy alloy was produced by potentiostatic electrochemical deposition in a chlorine bath with $DMF\text{-}CH_3CN$ solvent. The effect of applying constant potentials at values of 1, 2, 3, 4, 5 and 6 volts on the formation of a high entropy alloy with a solid solution structure FCC, composition and morphology was investigated. Microstructure and chemical composition are determined by X-ray diffraction for thin films (GXRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) are used to investigate the corrosion behavior. The results of the EDS analysis showed that the chemical composition changed with the change of each electrodeposition parameters, but in all states, the entropy of mixing around 12 $JK^{-1}mol^{-1}$ that was in the range of formation of high entropy alloys. The results of the GXRD analysis proved the formation of a solid solution structure with the simple FCC phase. Coating morphology in a constant potential coating was flat, non-cracked and compact.

Key Words High Entropy Alloys, Solid Solution, Electrochemical Electrodeposition.

* تاریخ دریافت مقاله ۹۷/۳/۹ و تاریخ پذیرش آن ۹۷/۱۱/۲۹ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۲) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

Email: Ashrafi@cc.iut.ac.ir

DOI:10.22067/ma.v31i1.72033

مقدمه

در دنیای صنعتی پیشرفته، یکی از بخش های عمده فعالیت-های تحقیقاتی صرف گسترش مواد نو به‌ویژه آلیاژهای با خواص مناسب و کارایی بهتر از مواد موجود با توجه به تقاضای فنّاوری مدرن می‌گردد. در این راستا توسعه پوشش-های آلیاژی از اهمیت ویژه‌ای در مصارف صنعتی و حفاظتی برخوردار است. بخصوص که این روش‌ها ازنظر اقتصادی نیز دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشند.

در حال حاضر، آلیاژهای آنتروپی بالا (HEAs) به‌عنوان یک زمینه تحقیقاتی جدید و کاربردی، توجه بخش قابل‌ملاحظه ای از جامعه علوم و مواد مهندسی را به خود جذب کرده است. آلیاژهای آنتروپی بالا (HEAs) نسل جدیدی از مواد فلزی هستند که برخلاف آلیاژهای سنتی، که بر پایه‌ی یک جزء اصلی ساخته می‌شوند [1,2]؛ چند جزئی بوده و بر اساس مخلوطی از پنج یا تعداد بیشتری عنصر با نسبت مولی تقریباً برابر تولید می‌شوند. بر اساس نظریه متالورژی کلاسیک، ساختار این مواد باید از تعدادی از ترکیبات بین فلزی تشکیل‌شده باشد؛ ولی با توجه به آنتروپی اختلاط بالا در این آلیاژهای چند جزئی، تمایل به تشکیل ساختارهای محلول جامد ساده و ساختارهای کریستالی تک فاز بیشتر است. علاوه بر اثر آنتروپی بالا، از دیگر مشخصه‌های این آلیاژها می‌توان به اثر نفوذ کند (Sluggish diffusion effect) و اعوجاج شدید شبکه‌ای (Severe lattice distortion) اشاره کرد؛ که نشان‌دهنده تأثیر قابل‌توجهی بر ریزساختار و خواص این آلیاژها می‌باشد [3-5].

تحقیقات گسترده‌ای به‌منظور بررسی HEA ها انجام‌شده و سیستم‌های آلیاژی متعددی تولیدشده است؛ که خواص قابل‌توجهی مانند سختی بالا، استحکام بالا، مقاومت بالا در برابر نرم شدن حین آنیل، مقاومت به خوردگی و سایش و نیز قابلیت مغناطیسی و الکتریکی خوب داشته، که برای کاربردهای مختلف، قابل‌استفاده هستند. از ویژگی‌های اصلی آلیاژهای آنتروپی بالا می‌توان به قابلیت پایداری این خواص در دماهای بالا اشاره کرد.

HEA ها معمولاً به روش‌های فیزیکی و غالباً به روش ذوب و ریخته‌گری تولید می‌شوند. آلیاژسازی مکانیکی و انجماد سریع نیز ازجمله فرآیندهای سنتز مورداستفاده برای تولید مواد بالک می‌باشد [6,7]. پوشش‌های HEA نیز به روش‌های مختلفی ازجمله اسپاترینگ مگنترون و روکش‌کاری فلزی با لیزر تولیدشده است [8,9]. رسوب الکتروشیمیایی یک جایگزین کم‌هزینه برای سنتز لایه‌های نازک آلیاژ آنتروپی بالا است [10,11]؛ که به تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت نیاز ندارد و با استفاده از مواد اولیه ارزان و در دسترس، قابل‌تولید می‌باشد. این روش‌های ساده پوشش دهی، امکان ایجاد فیلم نازک بر روی زیر لایه‌های با هندسه پیچیده را فراهم می‌کند. این پوشش‌ها را در دماهای پایین و با مصرف انرژی پایین میتوان ایجاد کرد. رسوب الکتروشیمیایی به کنترل آسان ترکیب، مورفولوژی و ضخامت پوشش از طریق تغییر پارامترهای رسوب‌دهی کمک می‌کند. در سال‌های اخیر رسوبات آلیاژی اهمیت گسترده‌ای پیداکرده، که به دلیل تأمین خواص ویژه‌ای بوده که در برخی کاربردها نمی‌توان توسط سایر روش‌ها به دست آورد. از آن جمله ایجاد رسوبات آلیاژی با ساختار آمورف و یا میکرو کریستالی و همچنین پوشش‌های لایه‌ای می‌باشد. این ساختارها دارای خواص ویژه‌ای بوده و توسط روش‌های غیر تعادلی همانند رسوب الکتروشیمیایی به وجود می‌آیند.

از انواع الکترولیت‌هایی که در فرآیندهای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی استفاده می‌شود، می‌توان به محلول‌های مایع، نمک‌های ترکیبی، مایع‌های یونی و جامداتی که به علت وجود یون‌ها هادی هستند، اشاره کرد. در حال حاضر، حلال‌های غیرآبی، با توجه به ویژگی‌هایی ازجمله پایداری شیمیایی و حرارتی خوب، هدایت الکتریکی بالا، طیف دمای کاری گسترده و از همه مهم‌تر پنجره الکتروشیمیایی گسترده‌ای که مانع از احیای گاز هیدروژن و هیدروکسید می‌شود، بهترین جایگزین برای رسوب‌دهی الکتروشیمیایی فلزات و آلیاژها هستند.

تاکنون، تحقیقات محدودی بر روی تولید آلیاژهای آنتروپی بالا به روش رسوب الکتروشیمیایی انجام‌شده است. تانگ و همکاران، فیلم‌های نازک چند جزئی HEA با ترکیبات BiFeCoNiMn، MgMnFeCoNiGd و TmFeCoNiMn را به روش رسوب الکتروشیمیایی در DMF (یا DMSO) و CH3CN تولید کرده‌اند [12,13]. در این گروه از آلیاژها، بنا

به انتخاب ترکیبات و روش‌های تولید مختلف، آلیاژهایی برای کاربردهای مغناطیسی، فوتوالکترونیکی، ترموالکتریک، مواد سلول سوخت، مقاوم به اکسیداسیون و خوردگی و غیره تولید می‌گردد.

مطالعات گسترده‌ای بر روی رسوب الکتروشیمیایی آلیاژهای گروه آهن به‌طور مثال Co-Fe، Ni-Co و Ni-Fe با روش جریان مستقیم انجام‌شده است. این آلیاژها علاوه بر اهمیت تجاری، خواص مقاومت به خوردگی قابل‌توجهی دارند [7]. در تحقیقات متعدد دیده شد که آلیاژهای Fe-Cr-Ni نیز کاربرد وسیعی به دلیل مقاومت بالای خوردگی، مغناطیسی و خواص مکانیکی مطلوب دارند؛ همچنین این آلیاژها به دلیل زیست سازگاری و مقاومت بالا در برابر محیط‌های مهاجم، بهترین انتخاب برای بهبود ابزارهای زیستی ارزان، می‌باشند [4]. مطالعات نشان داده است که وجود عناصری ازجمله نیکل، منگنز و آهن در آلیاژها، خواص مختلف آن‌ها از قبیل استحکام، انعطاف‌پذیری و مقاومت به خوردگی را بهبود می‌دهد [16,17]. تحقیقات متعددی بر روی آلیاژ بالک با ترکیب CoCrFeMnNi، دیده شد که این آلیاژ دارای خواصی ازجمله چقرمگی بالا، سختی، مقاومت به سایش، پایداری حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی قابل‌توجهی است [18-21].

در این پژوهش برای اولین بار به تولید آلیاژ آنتروپی بالای CrFeMnNi به روش رسوب الکتروشیمیایی و نیز بررسی خواص خوردگی آن پرداخته‌شده است. پیش‌ازاین نیز این آلیاژ به روش‌های ذوب و ریخته‌گری، اسپاترینگ، لیزر و همچنین آلیاژسازی مکانیکی تولیدشده است. آلیاژ تولیدشده به دلیل داشتن مقاومت به خوردگی مناسب، انتخاب مناسبی برای برنامه‌های کاربردی پوشش درزمینه حفاظت در برابر خوردگی می‌باشد [5].

مواد و روش‌ها

رسوب الکتروشیمیایی آلیاژهای آنتروپی بالا و مطالعات الکتروشیمیایی در دمای ۲۹۸ K با استفاده از دستگاه DC Power Supply مدل HEP35 Extra ساخت ژاپن انجام شد. فیلم‌های نازک آلیاژ آنتروپی بالا بر روی زیر لایه‌های مسی (مفتول مسی به قطر ۱۰ میلی‌متر) به روش رسوب الکتروشیمیایی پوتانسیواستاتیک از یک سیستم ارگانیک با الکترولیت پایه $DMF-CH_3CN$، تهیه‌شده از شرکت سیگما آلدریچ، رسوب داده شد؛ که شامل $FeCl_2$، $CrCl_3$، $MnCl_2$، $CoCl_2$ و $NiCl_2$، تهیه‌شده از شرکت مرک، بود. ترکیب الکترولیت در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی الکترولیت

ترکیب الکترولیت	$CrCl_3$	$FeCl_2$	$MnCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$
(mol/L)	۰/۰۱۳	۰/۰۱	۰/۰۱۰۳	۰/۰۱	۰/۰۰۱

سلول الکتروشیمیایی شامل دو الکترود، پلاتینی به‌عنوان آند و زیر لایه به‌عنوان کاتد است. رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در مقادیر ۱ تا ٦ ولت به مدت ٦۰ دقیقه انجام شد. قبل از فرآیند پوشش دهی، نمونه‌های مسی به‌صورت مکانیکی با کاغذهای ساینده پولیش شده، پس‌ازآن مطابق با شرایط جدول (۲) پولیش الکتروشیمیایی انجام شد [7,8]. درنهایت پس از شستشو با الکل تقطیر و انجام آلتراسونیک نمونه‌ها برای پوشش دهی آماده شد.

جدول ۲ مواد و شرایط الکتروپولیش

ماده	مقدار	شرایط	
H_3PO_4	٪ ۷۰	زمان	٤ دقیقه
آب دو بار تقطیر	٪ ۳۰	درجه حرارت	۲۵ ˚C
PEG	۱ %+	جریان	۵۰mA–

آزمون‌های انجام‌شده بر روی پوشش‌ها

به‌منظور بررسی مورفولوژی پوشش ایجادشده، آنالیز عنصری و بررسی توزیع عناصر در پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips مدل XL30 با استفاده از سیگنال-های الکترون برگشتی و الکترون‌های ثانویه و تحت ولتاژ ۲۰ کیلوولت و آنالیز تفکیک انرژی پراش پرتوایکس (EDS) با استفاده از دستگاه Seron مدل AIS2300C استفاده شد.

به‌منظور بررسی ساختار کریستالی رسوب‌های آلیاژی ایجادشده، از پراش پرتوایکس استفاده شد. برای این منظور

از یک دستگاه پراش پرتوایکس Asenware مدل AW-DX300 تحت ولتاژ ٤٠ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده شد. زمان روبش ۱ ثانیه، اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش ۱۰ تا ۸۰ درجه برحسب محل قرار گرفتن پیک‌ها انتخاب گردید. به دلیل ضخامت کم پوشش از قابلیت GXRD (آزمون لایه‌های نازک زیر ۱۰۰ نانومتر، Grazing incident) استفاده شد. شناسایی و فازیابی با توجه به الگوهای پراش به‌دست‌آمده از نمونه‌ها و با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus و استانداردهای تعریف‌شده برای نرم‌افزار انجام گرفت.

آزمون‌های انجام‌شده بر اساس استاندارد ASTM G8 صورت گرفت و بر این اساس آزمون‌ها هریک ۳ بار تکرار شد. نتایج ارائه‌شده میانگین نتایج حاصل از سه آزمون است.

اندازه کریستالیت رسوب‌ها با استفاده از پهنای پیک (۱۱۱) الگوی پراش مربوط به پوشش‌ها، در نیمه ارتفاع آن‌ها (Full-Width at Half Maximum (FWHM)) و رابطه شرر محاسبه شد. هرچه اندازه کریستالیت‌ها در یک ماده کوچک‌تر باشد، پهنای پیک‌های XRD آن بیشتر می‌شود. لذا می‌توان از روی پهنای پیک‌های XRD اندازه کریستالیت‌ها را به دست آورد. به کمک رابطه شرر (Scherre equation) می‌توان ارتباط بین پهنای پیک‌های XRD و اندازه کریستالیت‌ها را به‌صورت تخمینی به دست آورد:

$$t = 0.9\ \lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

که در این رابطه:

t: اندازه کریستالیت برحسب نانومتر

λ: طول‌موج پرتو ایکس برحسب نانومتر

β: پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن برحسب رادیان

θ: زاویه تفرق پیک برحسب رادیان می‌باشد. رابطه (۱) هنگامی‌که اندازه کریستالیت‌ها کمتر از ۰/۱ میکرومتر است قابل‌استفاده می‌باشد.

نتایج و بحث

برای تعیین پتانسیل رسوب الکتروشیمیایی همه عناصر موجود در ترکیب آلیاژ آنتروپی بالا، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی به روش ولتامتری چرخه‌ای در یک سیستم آلی DMF-CH3CN (با حجم کسری ٤:۱) که شامل $NiCl_2$ ۰/۰۱ mol/L، $MnCl_2$ ۰/۰۱ mol/L، $FeCl_2$ ۰/۰۱ mol/L، $CrCl_3$ ۰/۰۱۳ mol/L و CoCl2 ۰/۰۱ mol/L، با نرخ روبش ۱۰۰ mV/s انجام شد. در شکل (۱)، چهار پیک (کاهشی) در پتانسیل‌های (۱) V ۰/۸–، (۲) V ۱/۳۷– و (۳) V ۲/۵۹– مشاهده می‌شود که متناظر با کاهش جریان ناشی از رسوب عناصر به ترتیب (۱) کروم (III)، (۲) آهن (II) و نیکل(II) و (۳) منگنز (II) و کبالت (II) است.

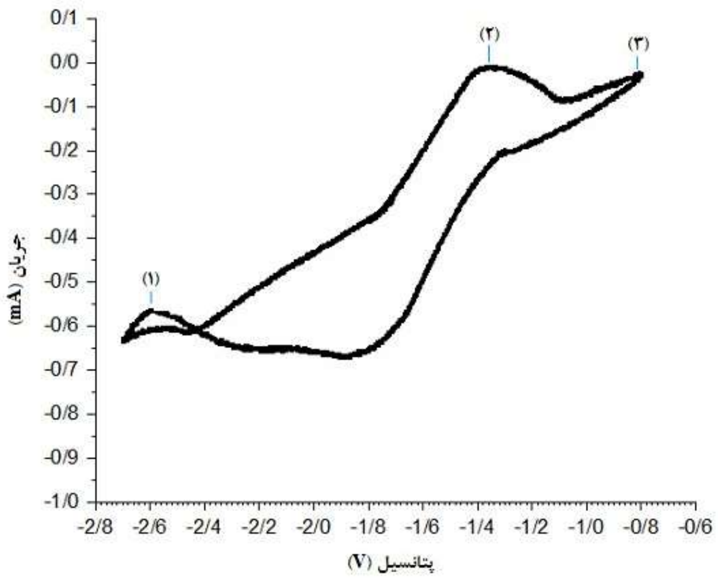
نتایج حاصل از آنالیز EDS فیلم‌های پوشش داده‌شده در جدول (۳)، نشان داد که ترکیب شیمیایی فیلم‌های پوشش ایجادشده در پتانسیل ۱ تا ٤ ولت تنها شامل عناصر نیکل و آهن بوده است. پس از آن با پوشش دهی در پتانسیل ٤ تا ٦ ولت مشاهده شد که هر پنج عنصر موجود در محلول، با موفقیت پوشش داده‌شده است. همچنین آنتروپی اختلاط پوشش ایجادشده محاسبه شد؛ همان‌طور که مشاهده می‌شود، آنتروپی اختلاط در تمامی شرایط در محدوده تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا است.

آنتروپی اختلاط برای یک محلول جامد متشکل از N عنصر با استفاده از رابطه (۲) زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta S_{mix} = - R \sum C_i \ln C_i \quad (2)$$

که در آن C_i درصد مولی هر جزء، R ثابت گازها و $\sum_{i=1}^{n} Ci = 1$ است [11,22].

در تحقیقات مشابه نیز مشاهده شد که آنتروپی اختلاط با حضور بیش از ۵ عنصر اصلی در ترکیب، در محدوده تشکیل آلیاژهای آنتروپی بالا قرار دارد.



شکل ۱ ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترود مسی با نرخ روبش ۱۰۰ mV/s

جدول ۳ ترکیب و آنتروپی اختلاط پوشش‌ها

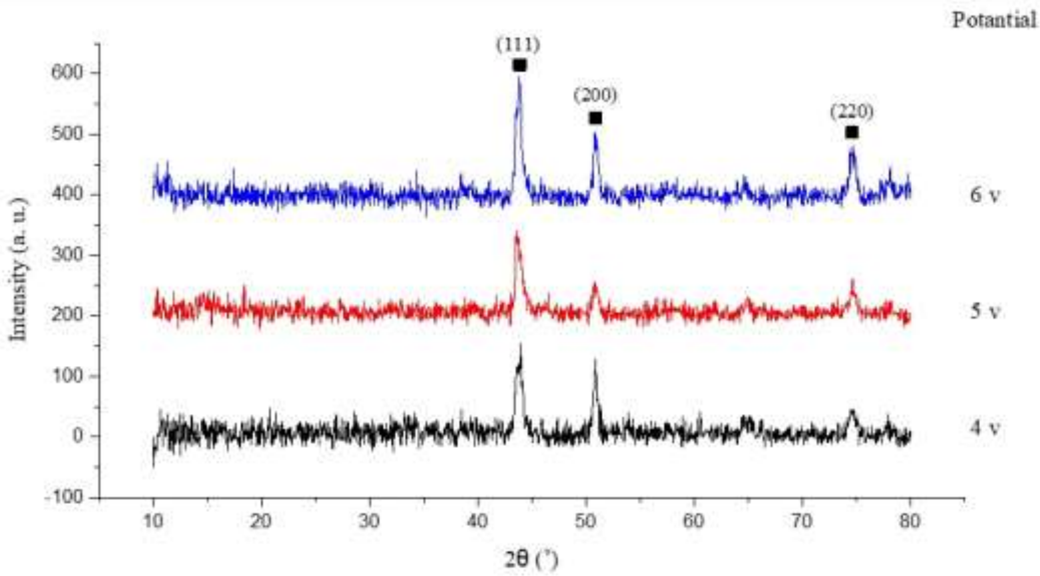
پوشش	درصد اتمی					ΔSmix ($JK^{-1}mol^{-1}$)
	Cr	Ni	Mn	Fe	Co	
٤ ولت	۱۰/۳۱	۷/۳۰	۳٦/٤۲	۲٦/۱۰	۱۹/۸۸	۱۲/۱۷۹
٥ ولت	۱۱/۹٦	٦/۸۳	۳۷/۰٤	۱۹/۷۳	۲٤/٤٤	۱۲/۲۲
٦ ولت	۹/۰۷	۷/٤۰	۳۷/٦٥	۲٦/٥۸	۱۹/۳۰	۱۲/۰۳۷

نتایج نشان می‌دهد که آنتروپی اختلاط مربوط به پوشش‌های اعمال‌شده در محدوده‌ی تشکیل فاز ساده FCC و یا BCC می‌باشد که در این ترکیب ساختار پیش‌بینی‌شده و با توجه به نتایج آنالیز XRD ساختار ساده FCC به‌صورت محلول جامد ایجادشده است.

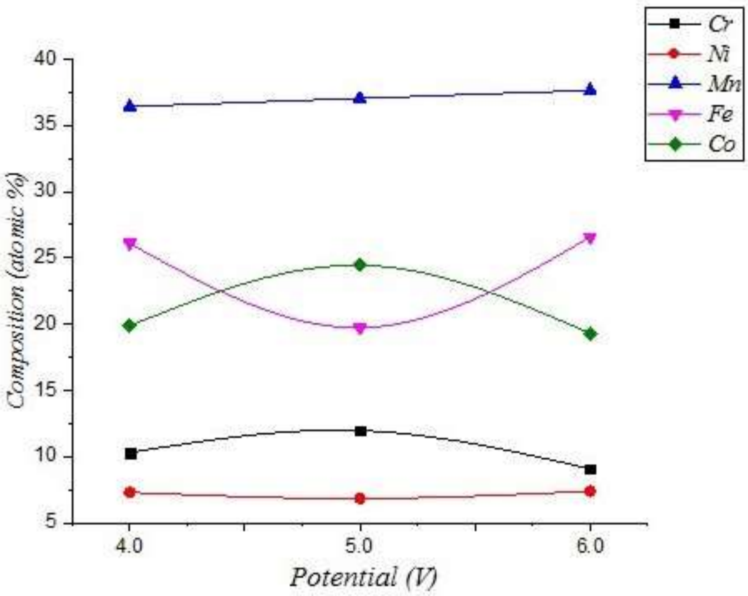
الگوهای پراش پرتوایکس پوشش آلیاژی CoCrFeMnNi، تولیدشده به روش رسوب الکتروشیمیایی با پتانسیل ثابت ٤، ٥ و ٦ ولت در شکل (۲) آورده شده است. با دقت در الگوی پراش می‌توان به‌وضوح پیک‌های مربوط به ساختار FCC را مشاهده کرد که تشکیل این ساختار با توجه به ترکیب موردنظر انتظار می‌رفت. همچنین می‌توان وجود عناصر ترکیب موردنظر در مخلوط پودری اولیه را با فازهای موجود در دیتابیس نرم‌افزار X'Pert HighScore تطبیق داد. عدم حضور پیک‌های مربوط به عناصر خالص موجود در ترکیب آلیاژ می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تشکیل محلول جامد باشد.

همچنین تأثیر پتانسیل‌های مختلف اعمال‌شده در پوشش دهی با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX بر ترکیب پوشش‌ها بررسی شد. در شکل (۳) تغییرات ترکیب شیمیایی پوشش با تغییر پتانسیل اعمال‌شده نشان داده‌شده است.

در تحقیقی که بر روی تأثیر پتانسیل پوشش دهی بر درصد اتمی عنصر منگنز انجام گردید؛ مشاهده شد که با افزایش پتانسیل پوشش دهی، درصد اتمی عنصر منگنز رسوب داده‌شده در ترکیب افزایش یافت [10]. در تحقیق حاضر با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که با افزایش پتانسیل میزان منگنز رسوب داده‌شده افزایش‌یافته است.



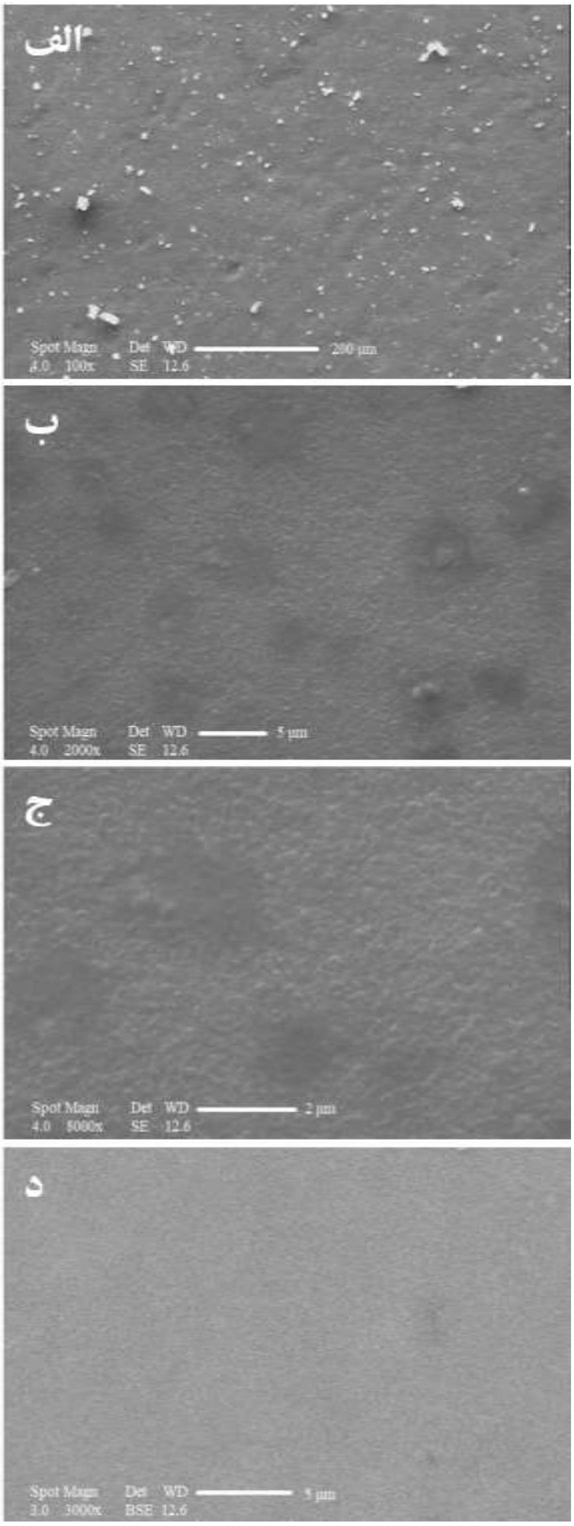
شکل ۲ الگوهای پراش پرتوایکس پوشش آلیاژی CoCrFeMnNi در شرایط مختلف پتانسیل ثابت



شکل ۳ تغییرات ترکیب شیمیایی پوشش با تغییر پتانسیل اعمال‌شده

در تحقیقی دیگر نیز مشاهده شد که با تغییر پتانسیل اعمال‌شده در محدوده‌ی ۱ تا ۳ ولت، ترکیب شیمیایی عناصر موردبررسی در تحقیق حاضر از روند افزایشی و یا کاهشی مشخصی پیروی نکرده است [11,22,24]. در تحقیق حاضر نیز مشاهده می‌شود که برای عناصر کبالت، کروم، آهن و نیکل با تغییر پتانسیل، تغییر ترکیب شیمیایی این عناصر در پوشش اعمال‌شده از روند مشخصی پیروی نکرده است.

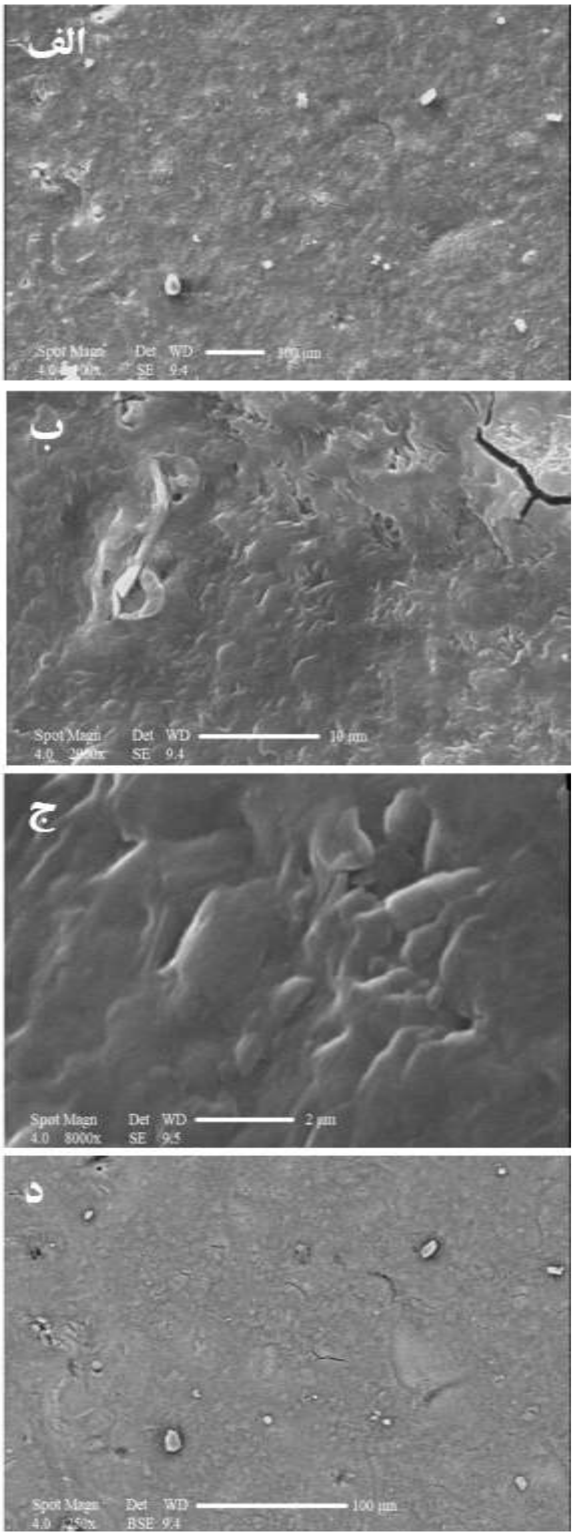
یکی از پارامترهای بسیار مهم در تغییر مورفولوژی پوشش‌ها، انتخاب مقادیر مختلف پتانسیل در پوشش دهی است. شکل (٤) تا (٦)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مربوط به پوشش‌های اعمال‌شده در پتانسیل‌های ثابت ٤، ٥ و ٦ ولت در مدت ۱ ساعت را نشان می‌دهد.



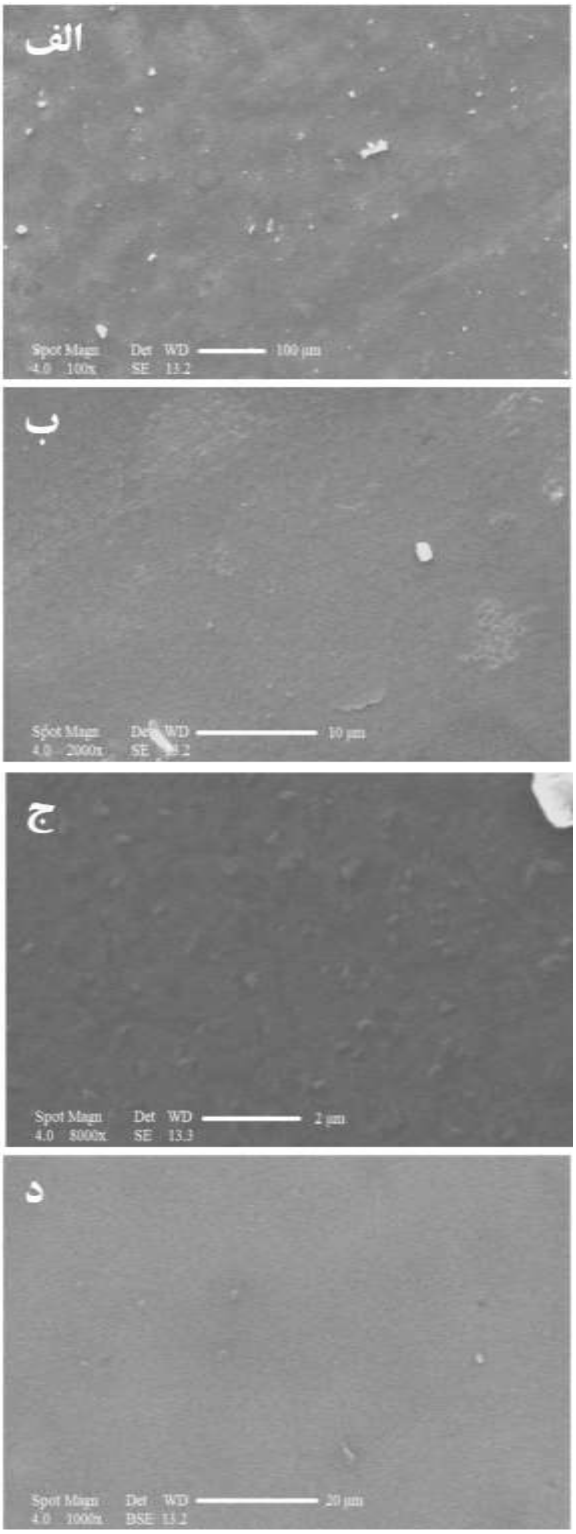
شکل ٤ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت ٤ ولت در بزرگنمایی‌های مختلف: الف) 100x، ب) 2000x، پ) 8000x و ت) تصویر BSE در بزرگنمایی 3000x

همان‌طور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود؛ نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل ٤ ولت، دارای سطحی بدون ترک و مورفولوژی خاص بوده، که اندازه کریستالیت‌های آن با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD در حدود ۱۰۹ تا ۱٦۳ نانومتر محاسبه‌شده است. بر روی سطح پوشش تعدادی تاول هیدروژنی مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از ولتاژ اضافی (Over Voltage) کم در این پتانسیل و تولید H_2 پس از تجزیه هیدرید کروم باشد [1]. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX مشاهده می‌گردد که پوشش ایجادشده در این پتانسیل نسبت به سایر نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل ثابت، حداقل میزان منگنز وجود دارد. با توجه به شعاع اتمی بزرگ عنصر منگنز که می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های داخلی در پوشش گردد، می‌توان کم بودن و بدون ترک بودن این پوشش را نسبت به سایر شرایط توجیه نمود. علاوه بر این با توجه به تصویر BSE (Back Scattered Electron detector) از سطح نمونه، مشاهده می‌گردد که حتی در ضخامت کم پوشش به‌طور کامل سطح زیر لایه پوشانده شده است.

در شکل (۵)، تصاویر مربوط به نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل ۵ ولت آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوشش به‌صورت لایه لایه بوده و سطحی ناصاف ایجادشده است. بر روی سطح پوشش تاول‌هایی وجود دارد که در برخی نقاط اثرات کندگی تاول‌ها نیز مشاهده می‌گردد. سطح شامل ترک‌های متعدد بوده که در برخی نقاط ترک‌ها به‌صورت شاخه شده با پهنای و عمق بیشتر می‌باشد. بنا بر نتایج حاصل از آنالیز XRD اندازه کریستالیت‌ها در حدود ۱٤۳ تا ۲۱۰ نانومتر محاسبه شد. بر طبق نتایج EDX این پوشش نسبت به سایر نمونه‌ها شامل حداکثر مقدار کبالت و کروم و حداقل مقدار آهن و نیکل می‌باشد. بنابراین می‌توان وجود ترک‌های موجود بر سطح پوشش را ناشی از مقادیر کم نیکل و مقادیر زیاد کبالت دانست. به‌علاوه با توجه به تصویر BSE از سطح نمونه، مشاهده می‌گردد که حتی در ضخامت کم پوشش و در حضور ترک‌ها، سطح زیر لایه کاملاً پوشانده شده است.



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت ۵ ولت در بزرگنمایی‌های مختلف: الف) 100x، ب) 2000x، پ) 8000x و ت) تصویر BSE در بزرگنمایی 250x



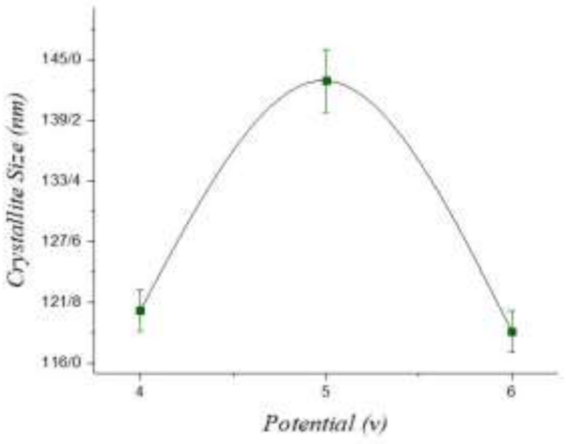
شکل ٦ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در پتانسیل ثابت ٦ ولت در بزرگنمایی‌های مختلف: الف) 100x، ب) 2000x، پ) 8000x و ت) تصویر BSE در بزرگنمایی 1000x

همان‌طور که در تصویر (٦) دیده می‌شود؛ پوشش ایجادشده در پتانسیل ٦ ولت، پوششی بدون ترک بوده که در سطح آن اثراتی از ایجاد تاول‌های هیدروژنی کوچکی مشاهده می‌گردد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD اندازه کریستالیت‌های نمونه در حدود ۱۱۹ تا ۱٤۰ نانومتر محاسبه شد. نتایج حاصل از آنالیز EDX نشان داد که در این پوشش حداقل مقدار کروم و کبالت و حداکثر مقدار منگنز و نیکل وجود دارد؛ که با توجه به مقادیر کبالت و نیکل می‌توان بدون ترک بودن پوشش را توجیه نمود. همچنین با توجه به تصویر BSE از سطح نمونه، مشاهده می‌گردد که حتی در ضخامت کم پوشش سطح زیر لایه به‌طور کامل، پوشانده شده است.

به‌منظور بررسی بهتر تأثیر تغییر پتانسیل بر مورفولوژی پوشش، نتایج به دست آمده در این تحقیق با چند تحقیق مشابه مقایسه شد.

در تحقیقی مشابه دیده شد که با افزایش پتانسیل پوشش دهی، به دلیل افزایش چگالی جریان اعمالی و سرعت رسوب‌دهی، سطح ناهموارتری ایجاد می‌شود [26,27]. در تحقیق حاضر مشاهده می‌شود که ساختار پوشش در دو نمونه‌ی ٤ و ٦ ولت به‌صورت سطحی صاف بوده که دارای تعدادی دانه به‌صورت کروی و برجسته بر روی سطح می-باشد. در نمونه‌ی ٥ ولت سطح ناهموار و دارای ترک‌های عمیق و تخلخل‌های متعدد بر روی آن است.

در تحقیقی که بر روی ایجاد پوشش ZnMn انجام گردید؛ مشاهده شد که با افزایش دانسیته جریان از ٦۰ به ۱٤۰ mA/cm^2، اندازه کریستالیت‌ها افزایش یافت [10]. در تحقیق حاضر نیز مشاهده شد که با افزایش پتانسیل پوشش دهی از ٤ به ٦ ولت، اندازه کریستالیت‌ها افزایش‌یافته است؛ ولی در پتانسیل ٥ ولت بزرگ‌ترین اندازه کریستالیت گزارش‌شده است که می‌تواند به علت وجود بیشترین میزان کروم (بزرگ‌ترین شعاع اتمی) و کمترین مقدار نیکل (کوچک‌ترین شعاع اتمی) نسبت به سایر نمونه‌ها در ترکیب آلیاژ دانست. در شکل (۷)، تغییرات اندازه کریستالیت با توجه به تغییر پتانسیل اعمالی، ارائه شده است.



شکل ۷ تغییرات اندازه کریستالیت با تغییر پتانسیل اعمالی

نتیجه‌گیری

فیلم پوشش آلیاژ آنتروپی بالای CrFeMnNi برای اولین بار به روش رسوب الکتروشیمیایی پتانسیواستات در پتانسیل‌های ٤ تا ٦ ولت از سیستم آلی $DMF\text{-}CH_3CN$ با موفقیت ایجاد شد.

۱. آنالیز EDX نشان داد که در پتانسیل‌های بیشتر از ٤ ولت، تمام پنج عنصر رسوب داده شده و با تغییر پتانسیل اعمال شده، ترکیب شیمیایی تغییر کرده است. در تمامی حالت-ها، آنتروپی اختلاط در حدود ۱۲ $JK^{-1}mol^{-1}$، در محدوده تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا، بوده است.
۲. نتایج حاصل از آنالیز GXRD، تشکیل ساختار محلول جامد با شبکه FCC را اثبات نمود.

مورفولوژی پوشش به‌صورت سطحی صاف، بدون ترک و فشرده مشاهده شد.

مراجع

1. Adelkhani H., Arshadi, M.R., "Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition". *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 476, No. 1–2, pp.234–237, (2009).

2. Cheng J., Liu D., Liang X., Xu B. "Microstructure and electrochemical properties of CoCrCuFeNiNb high-entropy alloys coatings". *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, Vol. 27, No.6, pp. 1031–1037, (2014).
3. Chung C.-K., Chang W.T., "Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni–Co films", *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 17, pp.4800–4804, (2009).
4. Dolati A.G., Ghorbani M., Afshar A., "The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte" Part I Processing, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 166, No. 2–3, pp.105–110, (2003).
5. Hsu C.-Y., Yeh J.-W., Chen S.-K., Shun T.-T., "Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl 0.5 Fe alloy with boron addition", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 35, 5, pp. 1465–1469, (2004).
6. Jeníček V., Diblíková L., Bláhová M., "Electrochemical deposition of coatings of highly entropic alloys from non-aqueous solutions", *Koroze a ochrana materialu*, Vol. 60, No.1, pp. 6–12, (2016).
7. Kang J.-C., Lalvani S.B., Melendres C.A., "Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys", *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 25, No. 4, pp. 376–383, (1995).
8. Li W.-J., Khan U., Irfan M., Javed K., Liu P., Ban S.L., Han X.F., "Fabrication and magnetic investigations of highly uniform CoNiGa alloy nanowires", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 432, pp.124–128, (2017).
9. Liu X.-T., Lei W.-B., Li J., Ma Y., Wang W.-M., Zhang B.-H., Liu C.-S., Cui J.-Z., "Laser cladding of high-entropy alloy on H13 steel", *Rare Metals*, Vol. 33, No. 6, pp.727–730, (2014).
10. Loukil N., Feki M., "Zn–Mn alloy coatings from acidic chloride bath: Effect of deposition conditions on the Zn–Mn electrodeposition-morphological and structural characterization", *Applied Surface Science*, Vol. 410, pp. 574–584, (2017).
11. Miracle D.B., Senkov O.N., "A critical review of high entropy alloys and related concepts", *Acta Materialia*, Vol. 122, pp. 448–511, (2017).
12. Murty B.S., Yeh J. W, Ranganathan S., "High-entropy alloys", *Butterworth-Heinemann*, (2014).
13. Oh J.-E., Kim Y.-H., "The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn, and Zn phosphates in automotive body panel coatings", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18, No. 3, pp. 1082–1087, (2012).
14. Otto F., Dlouhý A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P., "The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy", *Acta Materialia*, Vol. 61, No.15, pp. 5743–5755, (2013).
15. Ramezanzadeh B., Attar M.M. and Farzam M., "Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No.3, pp. 874–884,

(2010).

16. Ren B., Liu Z.X., Li D.M., Shi L., Cai B., Wang, M.X., "Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system", *journal of Alloys and Compounds*, Vol. 493, No. 1–2, pp.148–153, (2010).
17. Soare V., Burada M., Constantin I., Mitrică D., Bădiliță V., Caragea A., Târcolea M., "Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films", *Applied Surface Science*, Vol. 358, pp.533–539, (2015).
18. Tasan C.C., Deng Y., Pradeep K.G., Yao M.J., Springer H., Raabe D., "Composition dependence of phase stability, deformation mechanisms, and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy system". *Jom*, Vol. 66, No. 10, pp. 1993–2001, (2014).
19. Tsai M.-H., Yeh J.-W., "High-entropy alloys: a critical review", *Materials Research Letters*, Vol. 2, No. 3, pp. 107–123, (2014).
20. Tsai W.-T., Chung S.-T., "Electrodeposition of high phosphorus Ni–P alloys in emulsified supercritical CO2 baths", *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 95, pp. 292–297, (2014).
21. Yao C.-Z., Zhang P., Liu M., Li G.-R., Ye J.-Q., Liu P., Tong Y.-X., "Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high entropy alloy", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 28, pp. 8359–8365, (2008).
22. Ye Q., Feng K., Li Z., Lu F., Li R., Huang J., Wu Y., "Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating", *Applied Surface Science*, Vol. 396, pp. 1420–1426, (2017).
23. Yeh J., Chen S., Lin S., Gan J., Chin T., Shun T., Tsau C., Chang S., "Nanostructured high- entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, No. 5, pp. 299–303, (2004).
24. Yu P.F., Zhang L.J., Cheng H., Zhang H., Ma M. Z., Li Y. C., Li G., Liaw P. K., Liu R. P., "The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering", *Intermetallics*, Vol. 70, pp.82–87, (2016).
25. Zhang L. S., Ma G. L., Fu L. C, Tian J. Y., "Recent progress in high-entropy alloys", *Advanced Materials Research*, pp. 227–232, (2013).
26. Zhang S., Wu C.L., Zhang C.H., Guan M., Tan J. Z., "Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance", *Optics & Laser Technology*, Vol. 84, pp. 23–31, (2016).
27. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P., "Microstructures and properties of high-entropy alloys", *Progress in Materials Science*, Vol. 61, pp. 1–93, (2014).